ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 11 NOVEMBRE 1940.

PRÉSIDENCE DE M. HYACINTHE VINCENT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Sur le cracking hydrogénant des goudrons dérivés des matières grasses.* Note [1] de MM. **Paul Pascal** et **Luka Lilić**.

Il a été récemment mis au point, dans le laboratoire de l'un de nous, une méthode susceptible de transformer les matières grasses en un mélange très riche en hydrocarbures (parfois moins de 0,7 % d'oxygène) et avec des rendements très élevés [2]. Une pyrogénation de graines ou de graisses, dans un courant rapide de gaz inerte, fournit un goudron primaire oxygéné; un chauffage ultérieur de ce goudron sur un catalyseur minéral le désoxyde presque complètement et fournit une huile contenant une proportion appréciable d'essence. En voici les caractéristiques principales, pour quelques cas particuliers pris au hasard :

	Goudron primaire.				Huile finale brute.			
	Densité.	A.	B.	O^2%.	Densité.	A.	B.	O^2%
Arachides en coques (à 18°).	0,965	196,4	129,1	9,2	0,864	47,2	8,7	1,7
Fruits de palmes entiers (à 29°)	0,975	181,4	115,7	10,7	0,870	56	17,6	2,9

A, indice de saponification; B, indice d'acidité.

---

[1] Séance du 4 novembre 1940.

[2] *Comptes rendus*, **206**, 1938, p. 1264; **207**, 1938, p. 588.

Nous avons cherché à compléter ce second temps par un cracking hydrogénant, afin d'accroître notablement le taux d'essence.

Les essais ont été effectués dans une bombe tournante en acier inoxydable, du type Höfer, dont l'étanchéité était assurée par un joint de cuivre rouge. Dans l'appareil, d'une capacité de 3^l, étaient placés chaque fois 450$^{cm^3}$ d'huile secondaire. On y comprimait ensuite de l'hydrogène sous une pression initiale P_0 avant de chauffer très progressivement l'ensemble jusqu'à la température maxima T, qu'on atteignait au bout de 3 heures environ et que l'on maintenait 20 minutes. Après refroidissement lent, au cours de la nuit, c'est-à-dire après 14 à 15 heures de contact entre le gaz et le liquide, l'huile hydrogénée était fractionnée et analysée, l'eau formée était mesurée.

Après avoir employé comme catalyseur le sulfure de molybdène, nous avons constaté que les résultats restaient presque identiques en son absence, l'hydrogénation, dans ce dernier cas, prenant cependant le pas sur le cracking. Nous avons été ainsi amenés à soupçonner le cuivre du joint (toujours un peu attaqué) d'intervenir dans la catalyse et vérifié cette présomption en remplaçant ce métal par l'aluminium; mais, même alors, le cracking hydrogénant était notable. Il resta cependant acquis que le cuivre ou les sels de cuivre, comme on le vérifia directement, améliorent l'opération, mais ce qu'il en faut est infime (moins de 10^{-5}) et la corrosion inévitable de l'appareil suffit amplement à le fournir.

Voici, à titre d'exemple, pour l'huile secondaire d'arachides, et en fonction des conditions de marche, les rendements pondéraux en liquides condensables à 20° et l'analyse de la fraction 0-180° dans le liquide hydrogéné (le métal du joint est le cuivre, sauf dans le dernier exemple où il était remplacé par l'aluminium).

				Rendements (%)		Caractères de la fraction 0-180° (%)			
MoS^2 %.	P_0 (atm).	T°.	Eau formée (%).	total.	fraction 0-180°.	densité.	saponifiable.	éthylénique.	aromatique.
2.......	198	430		84,5	15,3	0,745	1	3,4	11
1.......	102	440		64,5	16,4	0,745	3,2	5,4	12,8
1.......	85	475	0,6	76	35,9	0,740	1,9	4,2	12,6
2.......	85	475	1,07	78	35,5	0,740	1,7	3,9	12,1
0.......	66	475		82	28,7	0,737	1,6	7,6	10,9
0.......	85	475	1,4	81	36,3	0,740	1,4	4,6	14
1 (Al)...	85	475		82	25,7	0,736	1,6	10,8	9,8

Des résultats comparables ont été obtenus avec les huiles dérivées des fruits de palme et du soja. C'est avec l'huile secondaire dérivée des fruits

entiers de palme, et en absence de tout catalyseur ajouté volontairement, que nous avons précisé plus complètement les indications générales découlant déjà du tableau précédent, et d'ailleurs valables pour toutes les huiles secondaires végétales ou animales de ce genre.

Voici les résultats d'une série d'expériences sur les palmes :

			Rendements en poids (%)				Densités à 20°			
	P_0.	T°.	total.	0-180°.	0-205°.	205-250°.	totale.	0-180°.	0-205°.	205-250°.
I.....	85	455	95	19,5	25,7	19,0	0,836	0,762	0,779	0,824
II....	100	455	92	18,6	30,1	24,5	0,836	0,755	0,781	0,830
III....	50	465	91	24,7	32,0	17,5	0,824	0,752	0,771	0,832
IV....	66	475	87,5	38,15	47,5	14,3	0,809	0,744	0,763	0,846
V.....	85	475	88	37,3	47,3	16,8	0,805	0,746	0,761	0,855

	Analyses des fractions 0-180° (%)			0-205° (%)		
	saponifiable.	éthylénique.	aromatique.	saponifiable.	éthylénique.	aromatique.
I.....	3,5	10,0	10,0	6,4	10,8	18,8
II....	3,8	9,4	12,8	6,0	13,2	10,4
III....	2,8	12,9	10,0	5,8	14,0	9,1
IV....	2,6	8,0	10,8	4,2	11,2	8,8
V.....	2,8	8,0	11,2	4,8	10,8	8,8

Dans les conditions optima, on observe la variation suivante des caractéristiques principales :

	Huile brute.	Huile hydrogénée.
Densité à 20°....................	0,877	0,805
Indice d'iode....................	105,8	54,3
Fraction 0-180° (%)....................	14	38,15

En résumé, la température est le facteur principal de l'allégement des pétroles végétaux. Son effet ne commence à se faire sentir nettement que vers 455°; mais, quand on dépasse 465°, on obtient rapidement une huile craquée et hydrogénée dont près de la moitié distille avant 205°. Nous n'avons pas trouvé intérêt à dépasser 475°, d'autant que la pression totale atteint alors le triple de la valeur initiale.

La pression d'hydrogène est un facteur secondaire du phénomène, tant, du moins, qu'elle possède une valeur assez élevée pour assurer la présence d'une quantité de gaz nettement supérieure à celle qui doit être fixée. A cet égard, on peut même remplacer l'hydrogène par des mélanges, comme le gaz à l'eau, à condition de tenir compte de la diminution de pression partielle.

En opérant à des températures croissantes, on augmente lentement la

proportion des produits non condensables à la température ordinaire; l'huile hydrogénée est alors de plus en plus légère et volatile, sa portion saponifiable, déjà faible, disparaît lentement.

La teneur en carbures éthyléniques de l'huile hydrogénée passe par un maximum vers 465°. Ainsi se manifeste la superposition des deux phénomènes opposés du cracking hydrogénant : formation croissante d'éthyléniques et saturation de ceux-ci par l'hydrogène.

On peut donc, par un cracking hydrogénant des pétroles végétaux et animaux, obtenir des rendements très élevés en essence, sans mettre en jeu de catalyseurs spéciaux, sauf peut-être des traces infimes de cuivre, que la corrosion inévitable des appareils est parfois susceptible de fournir en quantité surabondante.

COMMISSIONS.

Par l'unanimité des suffrages exprimés, MM. L. **Bouvier**, H. **Deslandres**, R. **Bourgeois**, É. **Borel**, G. **Bertrand**, A. **Cotton**, A. **Chevalier** sont désignés pour constituer, avec les Membres du Bureau, la Commission du *prix Le Conte*.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. P.-A. **Dangeard**, R. **Bourgeois**, Ch. **Maurain**, L. **Lapicque**, Ch. **Jacob**, E.-G. **Barrillon**, E. **de Margerie** sont désignés pour constituer, avec les Membres du Bureau, la Commission du *prix Albert Ier de Monaco*.

CORRESPONDANCE.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la composition des probabilités de densités constantes.* Note de M. **Edgar Baticle**, présentée par M. Émile Borel.

Je considère n variables aléatoires $x_1, x_2, \ldots, x_n$ pouvant varier au hasard entre des limites quelconques; $a_1 < a_2 < a_3 < \ldots < a_n$ sont les amplitudes des variations.

Si, dans un espace à n dimensions, je prends pour origine O le point représenté par les plus petites valeurs des variables, le domaine repré-

sentatif de toutes les valeurs possibles des n variables sera le parallélépipède généralisé construit sur Oa_1, Oa_2, ..., Oa_n.

L'équation $z = x_1 + x_2 + \ldots + x_n$ représente un plan à $n-1$ dimensions, et la probabilité P que la somme $x_1 + x_2 + \ldots + x_n$ est inférieure à z est le rapport du volume découpé par ce plan (côté origine) dans le parallélépipède au volume de ce parallélépipède, c'est-à-dire $a_1 a_2 \ldots a_n$.

La pyramide de sommet O, déterminée par les plans de coordonnées et par le plan $z = \Sigma x$, a, comme on sait, pour volume $(1/n!)\, z^n$. C'est le volume cherché, tant que z n'a pas atteint la plus petite des amplitudes, soit a_1. Cette limite dépassée, il faut retrancher la pyramide de sommet a_1, c'est-à-dire $(1/n!)\,(z - a_1)^n$. De même pour les autres amplitudes.

Mais on se rend compte que, si z dépasse par exemple $a_1 + a_2$, on a enlevé deux fois la pyramide $(1/n!)\left(z - \overline{a_1 + a_2}\right)^n$. Il faut donc *ajouter* ce terme et la nouvelle formule sera valable jusqu'à ce que z atteigne $a_1 + a_2 + a_3$. On aura alors à *retrancher* $(1/n!)\left(z - \overline{a_1 + a_2 + a_3}\right)^n$; et ainsi de suite.

Il faut naturellement envisager toutes les sommes partielles possibles en prenant les combinaisons des quantités a_1, a_2, ..., a_n une à une, 2 à 2, ..., $n-1$ à $n-1$.

Ce raisonnement nous conduit immédiatement à la formule

$$P = \frac{1}{a_1 a_2 \ldots a_n} \frac{1}{n!} \left[z^n - \Sigma(z - a_i)^n + \Sigma\Sigma\left(z - \overline{a_i + a_h}\right)^n - \Sigma\Sigma\Sigma(z - \overline{a_i + a_h + a_k})^n + \ldots\right],$$

chacune des parenthèses n'étant incorporée dans la formule que si elle est positive.

Je remarquerai que, si je fais $a_1 = a_2 \ldots = a_n = 1$, j'obtiens la formule

$$P = \frac{1}{n!}\left[z^n - C_n^1 (z-1)^n + C_n^2 (z-2)^n - \ldots\right],$$

qui est la loi de probabilité totale de la somme de n variables aléatoires pouvant varier au hasard entre 0 et 1. Cette formule est celle que j'ai donnée [1], en suivant une méthode toute différente.

Dans le cas général, la densité de probabilité est

$$p = \frac{1}{a_1 a_2 \ldots a_n} \frac{1}{(n-1)!} \times\left[z^{n-1} - \Sigma(z - a_i)^{n-1} + \Sigma\Sigma\left(z - \overline{a_i + a_h}\right)^{n-1} - \Sigma\Sigma\Sigma\left(z - \overline{a_i + a_h + a_k}\right)^{n-1} + \ldots\right].$$

---

[1] *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 545.

Elle est symétrique par rapport à $(1/2)\Sigma a_i$, le point $(1/2)a_1$, $(1/2)a_2 \ldots 1/2\,a_n$ étant un centre pour le parallélépipède $a_1 a_2 \ldots a_n$. Les différentes paraboles de degré $n-1$ se raccordent entre elles et la courbe (p) a la forme d'une courbe de Gauss. Mais elle peut en différer notablement si le nombre des variables n'est pas très grand et si certaines des amplitudes sont très différentes des autres (par exemple, si, dans le cas de trois variables, on a $a_1 = a_2 = 1$ et $a_3 = 4$; la densité de probabilité résultante reste constante entre $z = 2$ et $z = 4$ et égale à $1/4$).

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Les systèmes d'équations linéaires dans les espaces uniformément convexes.* Note de M. **Robert Fortet**, présentée par M. Émile Borel.

Soient B un espace vectoriel, distancié, complet et uniformément convexe [1], et $x_1, x_2, \ldots, x_n, \ldots$ une suite de points de B, de norme égale à 1. Φ désignant une fonctionnelle linéaire de l'espace conjugué $\overline{B}$ de B, et $a_1, a_2, \ldots, a_n, \ldots$ une suite de nombres quelconques, on peut considérer le système d'équations (S) :

$$\text{(S)} \qquad \Phi(x_i) = a_i \qquad (i = 1, 2, \ldots, n \ldots),$$

où Φ est l'inconnue. Si M désigne la borne inférieure des normes des solutions de (S), toute solution $\Phi^\star$ de (S), telle que $\|\Phi^\star\| = M$, sera dite *minimale*.

Théorème I. — *Si* B *est à norme régulière* [2], *le système* (S) *admet au plus une solution minimale.*

Cette solution minimale existe dès que le système (S) n'est pas impossible. Considérons le système (S_n) :

$$(S_n) \qquad \Phi(x_i) = a_i \qquad (i = 1, 2, \ldots, n).$$

Il admet une solution minimale $\Phi_n^\star$ dont la norme $M_n(a_1, \ldots, a_n)$ est donnée par

$$M_n(a_1, \ldots, a_n) = \underset{\lambda_j}{\text{borne sup.}} \frac{|\lambda_1 a_1 + \ldots + \lambda_n a_n|}{|\lambda_1 x_1 + \ldots + \lambda_n x_n|},$$

où les λ_i sont des nombres quelconques. Évidemment $M_{n+1} \geq M_n$.

---

[1] *Comptes rendus*, **210**, 1940, p. 497.

[2] Voir la définition des espaces à norme régulière dans notre Note déjà citée.

Théorème II. — *Si* B *est à norme uniformément régulière* [3], *la condition nécessaire et suffisante pour que* (S) *soit possible* (*et par conséquent qu'il existe une solution minimale*) *est que*

$$\lim_{n \to +\infty} M_n = M < +\infty,$$

et alors

$$\Phi^* = \lim_{n \to +\infty} \Phi_n^*.$$

Cette condition étant réalisée, (S) est indéterminé dès que la variété linéaire complète $(x_1, \ldots, x_n, \ldots)$ n'est pas identique à B.

Ces résultats sont une extension de la théorie de M. F. Riesz pour les espaces $L^{(p)}$ [4].

On peut aussi considérer des systèmes (S′) de la forme

$$\Phi_i(x) = b_i \qquad (i = 1, 2, \ldots),$$

où les Φ_i sont des fonctionnelles données de $\overline{B}$ et x ($\subset$ B) l'inconnue; si B est uniformément convexe à norme uniformément régulière, la théorie précédente est valable.

Application. — Soit un espace B, uniformément convexe à norme uniformément régulière et *séparable*; on peut trouver une suite $x_1, x_2, \ldots, x_n, \ldots$ de points de B, tels que

a. $|x_n| = 1$; x_i soit normal [5] à x_j si $i < j$;

b. la variété linéaire complète $(x_1, \ldots, x_n, \ldots)$ soit identique à B;

c. tout point x de B puisse être représenté par une série de la forme $\sum \lambda_i x_i$; réciproquement, à une telle série correspond au plus un point x de B; et si l'on pose $x_n = \sum_{i=1} \lambda_i x_i$, $\Phi(x_n)$ tend, lorsque n croît indéfiniment, vers $\Phi(x)$, pour toute fonctionnelle Φ de $\overline{B}$.

La convergence (forte) de la série $\sum_i \lambda_i x_i$ vers x n'est pas assurée en général.

---

(3) Voir la définition des espaces à norme uniformément régulière dans notre Note citée plus haut.

(4) Voir F. Riesz, *Les systèmes d'équations linéaires à une infinité d'inconnues*, Paris, 1913.

(5) Au sens de notre Note citée plus haut.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Sur la corrélation entre les taches et les protubérances solaires.* Note de Mme et M. **L. d'Azambuja**, présentée par M. Henri Deslandres.

On sait qu'il existe un parallélisme général entre les variations périodiques de la fréquence des taches et celles des protubérances solaires. Divers auteurs cependant, en particulier A. Mascari (1), puis T. Royds (2), comparant, sur plusieurs cycles undécennaux, les nombres relatifs de Wolf aux nombres de protubérances déterminés par l'observation visuelle, ont signalé que les minima ou les maxima de ces derniers présentaient un certain retard, variable d'un cycle à l'autre et pouvant atteindre une année, par rapport aux minima ou aux maxima de taches correspondants. Par contre J. Evershed (3), considérant, non plus les nombres, mais les aires des protubérances, a trouvé des écarts plus réduits et admis finalement qu'il n'y avait pas de décalage sensible entre les deux courbes d'activité.

Ces premiers travaux concernaient seulement les observations au bord solaire, qui ne donnent qu'une idée très incomplète des protubérances. Dès que l'emploi courant de spectrohéliographes appropriés a permis de les enregistrer, comme les taches, pendant toute leur traversée du disque, où elles se projettent sous la forme de longues lignes sombres ou *filaments*, de nouvelles comparaisons ont été entreprises. En 1913 H. Deslandres et l'un de nous (4) annoncions que, au cours des trois premières années de leur observation (1908-1911), les filaments avaient suivi les variations des taches, mais avec un retard notable, surtout pour les filaments les plus voisins des pôles. Récemment M. N. Gnevishev (5), utilisant les nombres caractéristiques de l'activité solaire publiés à Zurich dans le *Bulletin for character figures*, a trouvé que, entre 1917 et 1937, pour certaines régions du Soleil sélectionnées en longitude, les filaments présentaient un retard moyen de trois rotations synodiques (82 jours) sur les taches.

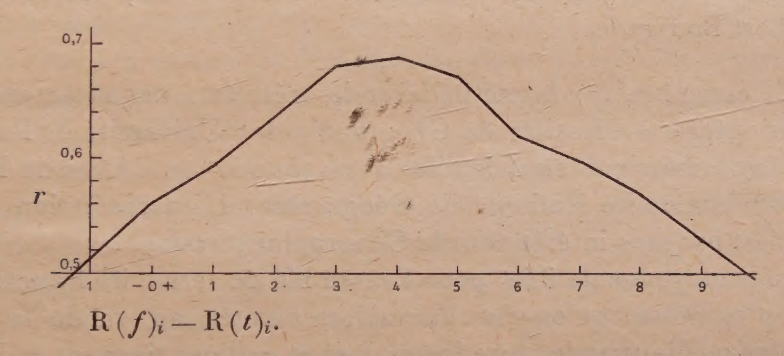
Nous avons cherché à compléter ces résultats, à l'occasion d'une étude

(1) *Memorie degli spettroscopisti italiani*, 33, 1904, p. 45.
(2) *Kodaikanal Observatory Bulletin*, n° 34, 1913, p. 33.
(3) *Memoirs of the Kodaikanal Observatory*, 1, partie II, 1917, p. 59.
(4) H. Deslandres et L. d'Azambuja, *Comptes rendus*, 157, 1913, p. 413.
(5) *Bulletin de l'Obs. de Poulkovo*, 16, 1938, p. 36.

d'ensemble des filaments que nous poursuivons sur la période s'étendant de 1919 à 1930, en appliquant la méthode de corrélation aux statistiques des deux phénomènes. En ce qui concerne les filaments, nous nous sommes aidés des *Cartes synoptiques de la chromosphère solaire* que l'Observatoire de Meudon établit pour chaque rotation synodique de l'astre. Ces cartes permettent d'estimer, avec une approximation satisfaisante, l'aire apparente moyenne des filaments au cours de leur traversée du disque. Par suite des variations de la perspective, les trois dimensions des filaments interviennent dans la formation de cette aire, qui constitue ainsi une bonne mesure de l'importance des objets.

Il convenait de faire une discrimination entre les filaments dont la zone de plus grande fréquence, dans chaque hémisphère, est comprise entre 0° et 40° et les filaments de haute latitude. Ceux-ci peuvent paraître à première vue plus indépendants des taches puisqu'ils sont plus éloignés des *zones royales*, et qu'ils possèdent la propriété de se rapprocher progressivement des pôles au cours du cycle undécennal alors que les taches s'en écartent. Ce sont les résultats concernant les premiers filaments que nous présentons aujourd'hui.

Le coefficient de corrélation r a été calculé entre la surface tachée



$R(f)_i - R(t)_i$.

(d'après Greenwich) t_i, pour une rotation donnée R_i, et l'aire apparente moyenne des filaments f_i, pendant la même rotation, les trois rotations précédentes et les dix rotations suivantes. Le graphique ci-dessus montre que r est maximum (0,69) pour un retard des filaments sur les taches d'un peu moins de quatre rotations, soit 100 jours environ, résultat en assez bon accord avec celui de M. N. Gnevishev, obtenu par un tout autre procédé et avec une discrimination assez différente des phénomènes. Aucune variation systématique de la corrélation n'est apparue au cours de l'intervalle de onze ans considéré, évidemment peu étendu.

Nous avons ensuite recherché si le retard était le même pour les filaments les plus voisins de l'équateur et pour ceux qui s'en trouvent plus éloignés, en partageant en deux, dans chaque hémisphère, la zone étudiée précédemment. Le nombre plus restreint des matériaux utilisés n'a pas permis d'obtenir un résultat aussi net. Néanmoins il est apparu visiblement que le retard des filaments sur les taches n'est que de 50 jours environ dans la demi-zone la plus rapprochée de l'équateur, alors qu'il atteint 110 dans la plus éloignée. La plupart des filaments importants se trouvant dans cette dernière, il est normal que leur retard soit peu différent du retard observé pour l'ensemble des filaments.

On peut interpréter ce résultat en supposant que les filaments naissent dans la région des taches et se développent ensuite en remontant lentement vers les pôles. Les filaments de haute latitude ne seraient ainsi que d'anciens filaments équatoriaux. Nous préciserons ce point de vue par l'étude de nombreux cas individuels.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Interprétation géographique de l'hypsométrie française*. Note ([1]) de M. **Emmanuel de Martonne**, présentée par M. Robert Bourgeois.

J'ai fait connaître ([2]) la méthode et les résultats des mesures planimétriques opérées à l'Institut de Géographie de l'Université de Paris sur la carte hypsométrique en 4 feuilles à 1/1250000e de l'Atlas de France publié par le Comité National de Géographie. L'interprétation de ces chiffres n'est pas sans intérêt pour la Géographie physique.

L'altitude moyenne de 342m pour l'ensemble du territoire français peut paraître plus basse qu'on ne l'aurait escomptée au vu de la carte. Elle montre quelle grande place les plaines et collines tiennent en France à côté des hautes et moyennes montagnes.

L'altitude moyenne de nos Alpes, inférieure à 1200m, est le signe de l'infériorité des Alpes françaises sur l'ensemble de la chaîne. L'enquête géologique révèle en effet que les efforts orogéniques y ont été moins intenses qu'ailleurs, les charriages n'intéressant guère qu'un tiers de la surface, et la grande aire de subsidence de Valensole manifeste une

---

([1]) Séance du 28 octobre 1940.

([2]) *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 378.

tendance au morcellement de l'édifice tectonique. La profondeur et la largeur des sillons d'érosion fluviale et glaciaire réduisent encore l'altitude moyenne. Cette dernière considération intervient spécialement pour les Pyrénées françaises, dont l'altitude moyenne dépasse à peine 2000^m.

On remarquera que la différence entre l'altitude moyenne et l'altitude maximum est beaucoup plus grande pour ces hautes montagnes que pour les moyennes montagnes. Le Massif Central, qui ne dépasse pas 2000^m, a une altitude moyenne de 750^m. On pourrait invoquer la loi générale de l'hypsométrie continentale, qui veut que les plus hautes altitudes soient toujours très réduites. Mais il y a plus, et l'on doit reconnaître ici l'effet d'une différence fondamentale de structure entres les hautes montagnes, dues aux plissements tertiaires, et les montagnes hercyniennes, plus ou moins nivelées, dont le rajeunissement incomplet n'a encore donné que des vallées relativement peu profondes.

Le Jura, rameau détaché des Préalpes, a une altitude moyenne intermédiaire entre celles des Vosges et du Massif Central, son altitude maximum se rapprochant de celle des montagnes hercyniennes. Les plis n'y affectent qu'une couverture du socle, qui n'est pas loin en profondeur; l'extension des terrains calcaires réduit d'ailleurs l'érosion superficielle et le creusement des vallées.

L'altitude moyenne du Massif Armoricain (104^m) est inférieure à celle du Bassin Parisien, signe de l'atonie du relief d'un socle hercynien resté à peu près insensible à l'orogénie tertiaire, alors que le bassin sédimentaire a obéi, dans une certaine mesure, aux poussées transmises par les massifs l'encadrant (noter que l'altitude moyenne s'abaisse à 126^m dans le Bassin Parisien occidental et atteint 283^m pour le Bassin oriental).

Le rapport des altitudes maxima aux altitudes moyennes, n'ayant de signification que pour une région naturelle, est sans intérêt pour toute la France. Notons qu'il est à peu près le même pour les hautes montagnes (Alpes 23^m, Pyrénées 28^m), plus élevé pour les massifs hercyniens, et sensiblement égal pour ceux qui ont subi le contre-coup des plissements tertiaires (Massif Central 38^m, Vosges 37^m).

L'examen des chiffres de chaque zone altimétrique révélerait un grand nombre de contrastes et de particularités des différentes régions qu'on peut rendre sensibles à l'œil en dressant les courbes hypsométriques et les courbes de pourcentage (altitudes en ordonnées dans les deux cas, tandis qu'en abscisses sont portées les surfaces cumulées dans le premier cas, les pourcentages dans le second).

Les courbes de pourcentage (rarement en usage dans les études morphométriques) sont pourtant particulièrement intéressantes. Celles des montagnes de plissement récent et celles des massifs anciens forment deux groupes nettement distincts. La similitude des courbes des Alpes et des Pyrénées n'est pas parfaite, les Pyrénées se tenant constamment au-dessous des Alpes, mais s'en écartant particulièrement aux altitudes 750-1000^m et surtout 1500-2500^m, signe d'une structure plus massive, avec le grand développement de la *zone axiale*. Les courbes des Vosges et du Massif Central offrent aussi des différences : celle des Vosges se tient au-dessus dans les basses altitudes, et notamment à partir de 500^m, ce qui traduit l'aération plus grande du Massif Central, due surtout aux plaines d'affaissement comme la Limagne.

La courbe du Jura, rameau détaché des plissements alpins, offre une anomalie apparente. Elle s'inscrit dans le groupe des massifs anciens, en se tenant légèrement au-dessus. Les raisons sont celles qui ont été données plus haut pour expliquer son altitude moyenne assez anormale : plissements superficiels au-dessus d'un socle ancien peu profond, faible développement et étroitesse des vallées dans un matériel calcaire. On peut dire que l'exception confirme la règle.

RELATIVITÉ. — *Le quadrivecteur densité de moment cinétique propre.* Note de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

En théorie de l'électron de Dirac, on définit un quadrivecteur d'espace-temps σ_i dont les trois premières composantes représentent une *densité de moment cinétique propre* (*densité de spin*) du fluide électronique. Ce quadrivecteur est orthogonal au courant électrique d'Univers, ou, ce qui revient au même, sa composante σ_4 s'annule dans le *système galiléen entraîné*. En conséquence, dans un système galiléen quelconque où $\vec{v}$ désigne la vitesse du courant et $\vec{\sigma}$ la densité de spin dans l'espace, on a une relation de la même forme que pour le quadrivecteur classique *densité de force pondéromotrice* :

$$\sigma_4 = \frac{i}{c}(\vec{\sigma}.\vec{v}).$$

En nous basant uniquement sur des considérations de variance relativiste

et sur le fait que la définition classique d'une densité vectorielle doit subsister dans le système galiléen entraîné, nous allons montrer ceci : étant admise, pour un certain *fluide*, l'existence d'une densité de moment cinétique propre, celle-ci est obligatoirement représentée par l'ensemble des trois composantes spatiales d'un quadrivecteur, qui est orthogonal au courant d'Univers.

Soient *ijkl* les indices d'Univers, et désignons par *uvw* une permutation circulaire des indices d'espace 123 (l'indice de temps étant alors explicitement 4). Soient x_i les coordonnées d'Univers d'un point matériel ($x_4 = ict$), et p_i celles du quadrivecteur impulsion-masse qui lui est attaché ($p_u = mv_u$, $p_4 = icm$). Les trois composantes S_{uv} du tenseur antisymétrique

$$S_{ij} = x_i p_j - x_j p_i$$

ne sont autres que les composantes habituelles du moment cinétique; les trois S_{u4} restent sans interprétation physique.

Admettons qu'une *densité de moment cinétique propre* doive être attachée à un certain *fluide*; en la multipliant par l'élément volumique $[dx_u dx_v dx_w]$ on doit retrouver le *moment cinétique propre* (*moment autour du centre de gravité*) dS_{uv} pour un petit élément fluide. Du moins ceci doit-il avoir lieu dans le *trièdre galiléen entraîné* (*axes liés au centre de gravité*).

En Relativité, les dS_{uv} appartiennent à un tenseur antisymétrique du second ordre dS_{ij}, et les éléments trilinéaires $[dx_i dx_j dx_k]$ sont les composantes d'un tenseur antisymétrique du troisième ordre; pour que l'opération précédente ait un sens tensoriel, il est nécessaire et suffisant de considérer dS_{ij} comme le produit contracté du tenseur $[dx_i dx_j dx_k]$ par un certain quadrivecteur σ_k; les trois composantes du *moment cinétique propre* recevront alors un terme additif en σ_4, et s'écriront

$$dS_{uv} = \sum_{i=1}^{i=4} \sigma_i [dx_u dx_v dx_i] = \sigma_w [dx_u dx_v dx_w] + \sigma_4 [dx_u dx_v dx_4].$$

Pour que, dans le système galiléen entraîné, les trois σ_v représentent une densité vectorielle au sens habituel, il est nécessaire et suffisant d'admettre que σ_4 s'y annule. Il suit de ce fait la relation que nous avons rappelée en commençant.

Le tenseur S_{ij} s'obtient comme intégrale triple de l'élément diffé-

rentiel dS_{ij}; on peut remarquer qu'il ne dépend d'aucun *centre de réduction* arbitrairement choisi dans l'espace, ce qui signifie que le *moment cinétique propre* S_{uv} est le moment d'un couple.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Une interprétation géométrique de l'action du champ électromagnétique*. Note de M. **Jean Mariani**, présentée par M. Louis de Broglie.

Considérons les équations

$$(1)\qquad m_0 c \frac{d\xi_i}{d\tau} = F_{ik}\xi^k \quad \text{ou} \quad \frac{d\xi_i}{d\tau} = \frac{e}{m_0 c} F_{ik}\xi^k \qquad \left(i,\ k = 1, 2, 3, 4;\ \xi_i = \frac{dx_i}{d\tau}\right);$$

elles déterminent dans un système de référence galiléen la force de Lorentz agissant sur un point matériel de charge e et de masse propre m_0, qui passe au point (x^1, x^2, x^3, x^4), à l'instant propre τ, avec la vitesse d'univers ξ_i et se trouve soumis en ce point à un champ électromagnétique extérieur F_{ik} que nous supposerons tout d'abord constant et uniforme; posons

$$(2)\qquad \omega_{ik} = \frac{e}{m_0 c} F_{ik},$$

les ω_{ik} ayant les dimensions T^{-1}, nous obtenons les équations suivantes, où n'entrent que des grandeurs purement géométriques

$$(3)\qquad \frac{d\xi_i}{d\tau} = \omega_{ik}\xi^k;$$

elles signifient, au point de vue géométrique, que le vecteur ξ_i a subi une rotation spatio-temporelle infinitésimale de composantes ω_{ik}; ces dernières définissent un groupe G de rotations vectorielles provenant des six transformations infinitésimales de base

$$(4)\qquad X_{[i,k]} = \xi_i \frac{\partial}{\partial \xi_k} - \xi_k \frac{\partial}{\partial \xi_i}.$$

D'après un théorème connu, les ω_{ik} ne sont définis qu'à une homothétie près $\sum_{[i,k]} \omega_{ik} \frac{\partial}{\partial \omega_{ik}}$, en sorte que ω_{ik} et $\lambda\omega_{ik}$ représentent dans l'espace des ω_{ik} la même grandeur; d'autre part, nous pouvons supposer que le temps propre τ n'est lui-même défini qu'à un facteur de jauge $1/\mu$ près, qui

transforme l'intervalle d'univers $ds = c\,d\tau$ en $1/\mu\, ds$; (3) s'écrit alors

(5) $$\frac{d\xi_i}{d\tau} = \frac{\lambda}{\mu}\omega_{ik}\xi^k;$$

on pourra identifier (1) et (5) en posant

(6) $$\omega_{ik} = \chi F_{ik}; \qquad \frac{e}{m_0 c} = \frac{\lambda}{\mu}\chi;$$

les λ et μ sont des nombres sans dimensions, χ une nouvelle constante universelle de dimensions $e/m_0 c$, qui doit être égale, à un facteur numérique près, à la racine carrée de la constante newtonienne de la gravitation, divisée par c (¹).

Le mouvement du point matériel électrisé dans un champ électromagnétique constant et uniforme est alors décrit entièrement par le groupe des rotations vectorielles (4) et les deux homothéties infinitésimales

$$\sum_{[i,k]} \omega_{ik}\frac{\partial}{\partial\omega_{ik}} \qquad \text{et} \qquad \sum_i x^i \frac{\partial}{\partial x^i};$$

on peut donc donner une interprétation géométrique satisfaisante de l'action exercée par le champ électromagnétique en imaginant, non pas comme Einstein et Weyl une généralisation de la structure de l'espace-temps, mais une généralisation du principe galiléen de l'inertie, telle que le mouvement du point matériel libre par rapport à un système galiléen ne soit plus donné en général par la condition classique d'équipollence vectorielle

(7) $$\frac{d\xi_i}{d\tau} = 0 \qquad \left(\xi_i = \frac{dx_i}{d\tau}\right),$$

c'est-à-dire par le groupe des translations ponctuelles, mais par les transformations infinitésimales

$$\xi^i\frac{\partial}{\partial\xi^k} - \xi^k\frac{\partial}{\partial\xi^i}, \qquad \sum_{[i,k]}\omega_{ik}\frac{\partial}{\partial\omega_{ik}}, \qquad \sum x^i\frac{\partial}{\partial x^i};$$

l'intervention du champ électromagnétique comme entité physique devient alors superflue.

Les transformations infinitésimales

$$\xi^i\frac{\partial}{\partial\xi^k} - \xi^k\frac{\partial}{\partial\xi^i} \qquad \text{et} \qquad \sum_i x^i\frac{\partial}{\partial x^i}$$

(¹) J. MARIANI, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1247.

peuvent être également regardées comme définissant les changements de systèmes de référence propres et les changements de jauge; si l'on pose dans (1) $\overline{\omega}_{ik} = \omega_{ik} d\tau$, de façon à ne pas expliciter la nature physique du paramètre dont on veut se servir, on obtient

$$(8) \qquad d\xi_i = \overline{\omega}_{ik} \xi^k;$$

les transformations ainsi définies sont aptes à décrire les changements de systèmes de coordonnées qui proviennent du passage d'un repère galiléen à un autre; en effet, posons tout d'abord, par exemple :

$$(9) \qquad \begin{cases} \overline{\omega}_{14} = \overline{\omega}_{24} = \overline{\omega}_{34} = 0 & \text{et} \quad \overline{\omega}_{12} = \omega_{12}\, d\alpha = p_3\, d\alpha, \\ \overline{\omega}_{23} = 0, & \quad\;\; \overline{\omega}_{31} = 0, \end{cases}$$

α étant l'angle dont le système d'axes spatiaux rectangulaires a tourné autour de l'axe des z dans le sens direct; il en résulte bien par intégration un changement de système de coordonnées ponctuel, décrit par la rotation spatiale infinitésimale

$$(10) \qquad \frac{dx_1}{d\alpha} = p_3 x_2 + u_1, \qquad \ldots.$$

Posons maintenant

$$\overline{\omega}_{12} = \overline{\omega}_{31} = \overline{\omega}_{23} = 0 \quad \text{et} \quad \overline{\omega}_{14} = \omega_{14}\, d\beta, \quad \overline{\omega}_{24} = \omega_{24}\, d\beta, \quad \overline{\omega}_{34} = \omega_{34}\, d\beta,$$

β étant le rapport de Lorentz $\beta = v/c$; pour les valeurs particulières $\omega_{14} = i$, $\omega_{24} = \omega_{34} = 0$, on obtient

$$(11) \qquad \frac{d\xi_1}{d\beta} = -\xi_4, \qquad \frac{d\xi_4}{d\beta} = -\xi^1 \quad \text{ou} \quad \frac{dx^1}{d\beta} = -x^4 + c_1, \qquad \frac{dx^4}{d\beta} = -x^1 + c_2,$$

ce qui donne la transformation spéciale de Lorentz, sous forme infinitésimale; dans notre théorie, c'est donc le même groupe vectoriel de rotations qui décrit les changements de systèmes de référence propres et les mouvements naturels, à la condition de spécifier chaque fois la nature physique du paramètre dont on se sert; ce groupe constitue donc un groupe fondamental au sens de F. Klein, qui permet de décrire aussi bien les changements de systèmes de référence de l'univers de Minkowski que le mouvement du point matériel libre, l'image cinématique d'un tel groupe étant un mouvement permanent défini par ses équations différentielles exprimées en fonction du temps propre.

Dans le cas général, notre point de vue reste valable au voisinage de tout point d'univers (x^r) où le champ extérieur F_{ik} a la valeur $F_{ik}(x^r)$, le mobile passant en ce point à l'instant propre τ avec la vitesse d'univers ξ_i.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur un nouveau générateur électromagnétique de haute tension continue.* Note [1] de M. **Marcel Pauthenier**, présentée par M. Aimé Cotton.

Pour diverses recherches et applications dans le domaine des tensions moyennes, il serait utile de substituer aux anciennes machines électrostatiques un générateur qui débite un courant assez important. L'appareil décrit ci-après répond très simplement à cette condition.

Les éléments de cette machine sont : un rupteur d'allumage d'automobile, une bobine de rupteur à primaire fortement isolé, un petit kénotron non isolé, un condensateur égaliseur de tension. Un petit moteur (1/50 CV) entraîne le rupteur.

Le montage est conforme au schéma ci-dessous (*fig.* 1). A chaque fonc-

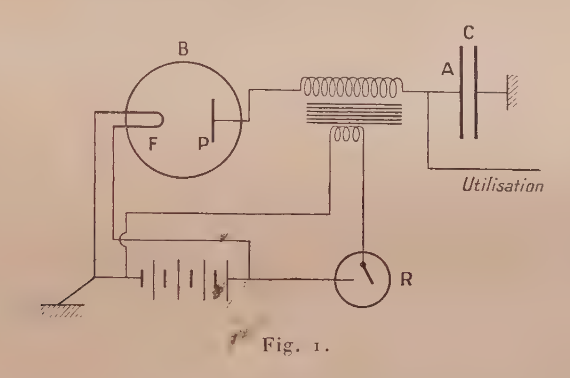


Fig. 1.

tionnement du rupteur, le secondaire de la bobine est, comme on sait, le siège de deux f. é. m. inverses $+e_1$ et $-e_2$ correspondant respectivement à l'établissement et à la rupture du courant primaire. On utilise la f. é. m. $-e_2$, la plus élevée en valeur absolue, pour charger l'armature isolée A du condensateur C. L'autre extrémité du secondaire est connectée à la plaque P d'un petit kénotron B dont le filament F est *à la terre*, et chauffé par la même batterie d'accumulateurs qui alimente le rupteur. *Ce dispositif ne nécessite donc aucun transformateur de chauffage à secondaire isolé.*

Si l'on ne demande aucun courant à l'appareil, l'armature A prend par rapport à la terre le potentiel $-e_2$, la f. é. m. e_1 de sens inverse ne pouvant donner lieu à aucun courant électronique entre la plaque P et le filament F.

(1) Séance du 28 novembre 1940.

Les diverses pièces mentionnées ci-dessus se trouvent couramment dans le commerce. Seule la bobine du rupteur, dont le primaire a normalement un point commun avec le secondaire, exige une modification. Après avoir enlevé le boîtier métallique on introduit fer et enroulement secondaire dans un tube de bakélite où l'on coule du brai après avoir ménagé les sorties. On bobine ensuite sur le tube de bakélite l'enroulement primaire (environ 250 tours de fil 9/10).

Voici les résultats obtenus dans un montage réalisé au laboratoire avec un rupteur de moteur quatre cylindres alimenté normalement sous 6 volts.

1° *Sans débit notable :* primaire 6 volts; secondaire 25 KV continu. Primaire 8 volts; secondaire 30 KV continu.

2° *Cas extrême : A débite sur une grande résistance;* primaire 6 volts; secondaire 4,4 KV continu; courant 0,6 milliampère.

Primaire 8 volts; secondaire 6 KV, courant 1 milliampère.

Les résultats ci-dessus sont, dans de larges limites, indépendants de la vitesse de rotation, comme le montre la caractéristique ci-dessous (*fig.* 2) relevée dans le cas 2° (primaire 6 volts).

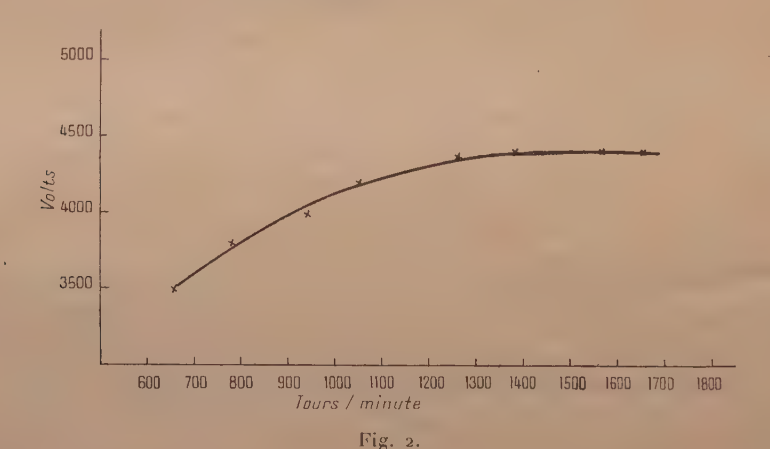


Fig. 2.

L'examen oscillographique, fait dans le cas de $C = 1/2\ \mu F$, montre que les écarts de tension par rapport à la valeur moyenne sont, pour les pointes de très courtes durées, de 8 ‰ et, pour le reste de la courbe, inférieurs à 2 ‰.

On réalise ainsi un générateur de haute tension très robuste, dont toutes les pièces ont fait industriellement leurs preuves.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation du chlorure de l'acide diméthylacrylique avec les dérivés aromatiques. Synthèse de diméthylvinylarylcétones.* Note [1] de M. **Georges Darzens**, présentée par M. Marcel Delépine.

J'ai montré [2] que la condensation du chlorure de l'acide diméthylacrylique avec le benzène, en présence de chlorure d'aluminium, donnait uniquement de la diméthylvinylphénylcétone, contrairement à celle du chlorure de l'acide acrylique qui donne directement de l'hydrindone par suite d'une cyclisation, comme l'avait montré Ch. Moureu.

Il était intéressant de rechercher si cette réaction était générale ou si, au contraire, on pouvait accéder à des hydrindones avec certains dérivés du benzène. L'expérience vient de montrer qu'avec toute une série de dérivés benzéniques la réaction envisagée s'arrête toujours au premier stade pour donner une cétone du type (I), et que la cyclisation ultérieure en hydrindone du type (II) est impossible.

$-CO-CH=C\langle {CH^3 \atop CH^3}$ (I).

CO, CH^2, $C\langle {CH^3 \atop CH^3}$ (II).

Avec les homologues du benzène on constate que, suivant une règle assez générale, la condensation du chlorure diméthylacrylique est plus aisée et les rendements plus élevés. Alors qu'avec le benzène, en opérant selon la technique de notre première Note, c'est-à-dire en faisant réagir une molécule de chlorure sur douze de benzène on n'obtient qu'un rendement de 40 %, on obtient facilement avec les homologues du benzène des rendements de 75 % et même 90 %.

Le toluène donne une cétone distillant à 154°-156° sous 15^mm^; le métaxylène une cétone distillant à 155°-156°; l'éthylbenzène une cétone distillant à 168°-170°; l'isopropylbenzène une cétone distillant à 162°; le tertiairebutylbenzène à 180°-184° (sous 15^mm^).

Le chlorure diméthylacrylique se condense également très facilement avec les éthers de phénols à l'aide d'une technique semblable.

---

(1) Séance du 4 novembre 1940.

(2) *Comptes rendus*, **189**, 1929, p. 766.

Dans une solution de 6^{mol} de l'éther et 1^{mol} du chlorure maintenue au-dessous de $+5°$, on ajoute lentement 1^{mol} de $AlCl^3$ en poudre fine. Il se forme ainsi une solution fortement colorée en jaune, vert ou rouge suivant les cas (halochromie), mais il ne se dégage pas de HCl. On fait alors le vide pour déterminer le départ de HCl, puis on verse sur glace; à ce moment le mélange se décolore. Après lavage à l'eau et à la soude diluée on rectifie au vide pour séparer la cétone de l'excès de l'éther phénolique.

Avec le phénate de méthyle on obtient une cétone distillant à 182°–185° sous 12^{mm}; l'éther méthylique de l'orthocrésol donne une cétone distillant à 188°-190° sous 12^{mm} et fondant à 29°,5; le paracrésolméthyléther une cétone distillant à 182°–184° sous 12^{mm}; le vératrol une cétone distillant à 188°-190° sous 6^{mm}; l'éther diméthylique de la résorcine une cétone distillant à 188°-190° sous 6^{mm}.

Toutes ces cétones sont remarquablement stables, ne se cyclisent pas, ne donnent ni oxymes ni phénylhydrazines et se conservent facilement sans polymérisation.

Par contre elles fixent facilement H^2 pour donner, suivant la nature du catalyseur employé, la cétone saturée correspondante, l'alcool secondaire et enfin le carbure. Elles fixent de même le brome pour donner des dibromures qui, traités par des bases, sont susceptibles de donner les réactions suivantes qui amènent finalement à des dicétones α :

$$C_6H_5-CO-CH(Br)-C(Br)\langle{}^{CH^3}_{CH^3} \rightarrow C_6H_5-CO-C(Br)=C\langle{}^{CH^3}_{CH^3} \rightarrow C_6H_5-CO-C(OH)=C\langle{}^{CH^3}_{CH^3}$$

Ces réactions intéressantes seront le sujet d'un travail ultérieur plus étendu.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure des sels d'acridinium et de leurs dérivés d'après leurs spectres d'absorption. Sur la tautomérie de ces composés.* Note (¹) de Mme **Pauline Ramart-Lucas**, présentée par M. Marcel Delépine.

La connaissance de la structure des sels d'acridinium et de leurs dérivés est intéressante non seulement par les transpositions intramoléculaires

(¹) Séance du 28 octobre 1940.

qu'ils subissent, mais surtout parce qu'ils constituent les substances de base d'une série de composés importants (colorants, produits thérapeutiques). Or, bien que ces substances aient été chimiquement très étudiées, leurs structures (sur lesquelles je poursuis des recherches) sont encore discutées et leurs transformations intramoléculaires sont mal connues.

Les sels sont, le plus souvent, représentés par (I) (en prenant comme exemple l'iodure de N-méthyl-phénylacridinium) et la base correspondante par (II) ou (III) [2]. Cette base donne, avec l'alcool et avec HCN, des combinaisons, incolores à l'état solide, auxquelles on attribue respectivement les formules (VI) et (VIII).

(I)	(II)		(III)	(IV)
I, N, CH^3 ; C^6H^4, C^6H^4 ; C ; C^6H^5	N, CH^3 ; C^6H^4, C^6H^4 ; C, OH ; C^6H^5	⇌	HO, N, CH^3 ; C^6H^4, C^6H^4 ; C ; C^6H^5	N, CH^3 ; C^6H^4, C^6H^4 ; CH ; C^6H^5

Si, de façon assez générale, on admet que les bases [3], les alcoolates et les nitriles ont, lorsqu'ils se forment, la structure acridinium, puis qu'ils s'isomérisent ensuite en dérivés de l'acridane (IV), il ne semble pas que, jusqu'ici, l'existence d'un équilibre entre les deux formes ait été envisagée.

En ce qui concerne l'étude de l'absorption de ces corps, il n'y a lieu de signaler que les déterminations (qualitatives) faites par Dobbie et Finkler [4] sur le sel (I) et sa base. Ils ont observé que le sel et la base avaient des spectres très différents, que celui de la base ressemble au spectre d'un acridane, et que, par suite, ce composé a la constitution d'un acridol (II).

J'ai étudié l'absorption (dans l'ultraviolet et le visible) des sels d'acridine, de phénylacridine, de N-méthyl-phénylacridinium (chlorure et iodure) ainsi que la base, l'alcoolate et le nitrile de ce dernier composé.

Ces substances ont été soumises à l'analyse spectrale, en solution dans l'eau, l'alcool, le dioxane; en milieu neutre et en présence d'acide chlorhydrique à diverses concentrations, lorsque leur solubilité était suffisante.

Les résultats obtenus (dont quelques-uns se trouvent résumés par les courbes d'absorption tracées sur les figures 1, 2, 3) ont permis d'établir que :

---

(2) Bernthsen et Bender, *Ber. d. chem. Ges.*, **16**, 1883, p. 1802.
(3) Hantzsch et Kalb, *Ber. d. chem. Ges.*, **32**, 3, 1889, p. 109.
(4) *Proc. Chem. Soc.*, **21**, 1904, p. 74.

1° La salification de la fonction azotée de l'acridine est accompagnée d'une variation importante d'absorption (effet bathochrome, apparition de nouvelles bandes). La dissociation que subissent les sels d'acridinium

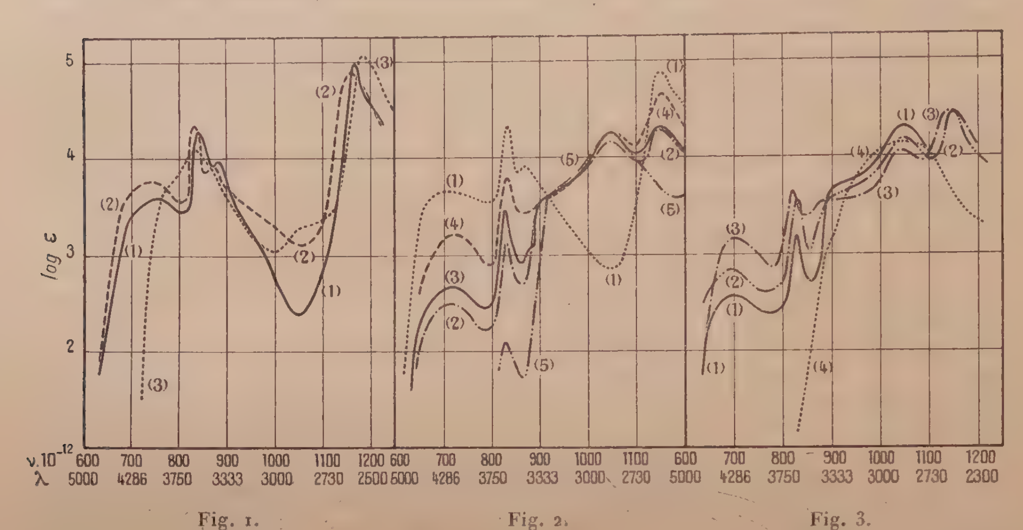


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — (1) chlorhydrate d'acridine; (2) chlorhydrate de phénylacridine dans ClH alcoolique N/2; (3) phénylacridine dans l'alcool neutre.

Fig. 2. — N-méthyl-phénylacridonium : (1) chlorure N/2000; (2) hydrate N/100; (3) hydrate N/2000; (4) hydrate N/20000 (dans l'alcool); (5) hydrate dans le dioxane.

Fig. 3. — Alcoolate de N-méthyl-phénylacridonium : (1) dans l'alcool N/2000; (2) dans l'alcool N/20000; (3) dans le dioxane; (4) phénylacridane dans l'alcool.

en milieu neutre augmente quand on passe du sel de N-méthyl-phénylacridinium au sel d'acridine et de ce dernier au sel de phénylacridine.

2° L'introduction d'un radical, dans la molécule d'un sel d'acridine, sur le carbone ou sur l'N en méso, ne modifie pas l'absorption de ce sel d'une manière importante. La forme des bandes reste sensiblement la même, il se produit seulement un déplacement de l'absorption vers le visible et une augmentation de la sensibilité de la molécule à l'absorption.

3° *Les dérivés du N-méthyl-phénylacridinium* (base, alcoolate, nitrile) *se trouvent en solution, en équilibre sous deux formes transformables l'une en l'autre réversiblement.* Les proportions respectives de ces formes varient avec le solvant, la concentration, le pH..., et dépendent aussi de la nature du groupe qui migre au cours de l'isomérisation (*voir* les figures 2 et 3).

L'une de ces formes est colorée et possède le même spectre (forme et position des bandes), et par suite la même structure que le sel, c'est-à-dire

la forme orthoquinonique. En sorte que l'on peut représenter les formes colorées de la base, de l'alcoolate et du nitrile respectivement par les formules (III), (V) et (VII).

L'autre forme est incolore et son spectre ressemble à celui du phénylacridane (voir *fig.* 2 et 3). D'après cela, on peut attribuer aux formes incolores, tautomères des composés (III), (V), (VII), la constitution de dérivés du N-méthylacridane (IV) et les représenter respectivement par (II), (VI) et (VIII).

$$\text{(V)}\quad \begin{array}{ccc} CH^3.CH^2.O & & CH^3 \\ & N & \\ C^6H^4 & & C^6H^4 \\ & C & \\ C^6H^5 & & \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{ccc} & & CH^3 \\ & N & \\ C^6H^4 & & C^6H^4 \\ & C & \\ C^6H^5 & & O.CH^2.CH^3 \end{array}\quad \text{(VI)}$$

$$\text{(VII)}\quad \begin{array}{ccc} CN & & CH^3 \\ & N & \\ C^6H^4 & & C^6H^4 \\ & C & \\ C^6H^5 & & \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{ccc} & & CH^3 \\ & N & \\ C^6H^4 & & C^6H^4 \\ & C & \\ C^6H^5 & & CN \end{array}\quad \text{(VIII)}$$

La détermination de l'absorption de tous ces composés, ainsi que la connaissance des métamorphoses qu'ils sont susceptibles de subir, doivent contribuer de façon importante à préciser la structure des colorants acridiniques, d'après leurs spectres d'absorption.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de l'action de l'oxygène sur la production de corps en* C^4 *et en* C^2 *par un anaérobie strict.* Note de MM. **Eugène Aubel** et **Émile Perdigon**, présentée par M. Maurice Javillier.

L'étude de l'action de l'air sur *Clostridium butyricum* a déjà conduit à l'hypothèse que l'oxygène en se fixant sur certains métabolites, en particulier l'hydrogène, interdit les synthèses nécessaires à la croissance ([1]). Ceci nous a amenés, dans le présent travail, à évaluer comparativement en présence et en absence d'air la quantité d'alcool éthylique, d'acide acétique, d'alcool butylique et d'acide butyrique formés. Nous partions de bactéries cultivées et préparées comme il a déjà été indiqué. Les expériences se faisaient sur 50^{cm^3} de suspension renfermant environ 150^{mg} de bactéries sèches et 500^{mg} de glucose. On laissait le mélange 24 heures

(1) Eugène Aubel et Jacques Houget, *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 259.

au thermostat, en agitant continuellement, puis on dosait les produits formés, les acides par la méthode de Virtanen et Pulki vérifiée par la méthode de Duclaux, les alcools par la méthode de Johnson, l'acétone par la méthode classique à l'iode. Nous dirons tout de suite que la quantité d'acétone formée était faible, de l'ordre de 2^{mg}, aussi bien en aérobiose qu'en anaérobiose. La quantité de glucose consommée était nettement plus élevée dans les milieux sans air, où tout le glucose disparaissait, qu'à l'air où la quantité disparue était de 250^{mg}, en moyenne, soit moitié moins. En ce qui concerne les acides et les alcools, voici un tableau résumant quatre de nos expériences; les produits formés sont indiqués en molécules par molécule de sucre disparue.

		Alcools		Acides	
N°.	Conditions.	éthylique.	butylique.	acétique.	butyrique.
1.	Air	0,14	0,07	1,83	0,0
	Vide	0,07	0,22	0,12	0,39
2.	Air	0,09	0,10	0,43	0,11
	Vide	traces	0,13	0,35	0,29
3.	Air	0,13	0,14	1,04	0,0
	Vide	traces	0,25	0,51	0,22
4.	Air	0,22	0,08	1,15	0,0
	Vide	traces	0,11	0,29	0,23

Ceci nous permet de faire la somme des corps en C^2 et C^4 formés et d'établir le rapport des corps en C^4 synthétisés aux corps en C^2 qui sont les produits normaux de la dégradation du glucose.

N°.	Conditions.	Corps en C^2.	Corps en C^4.	Rapport C^4/C^2.
1.	Air	1,97	0,07	0,035
	Vide	0,19	0,61	3,22
2.	Air	0,52	0,21	0,40
	Vide	0,35	0,42	1,20
3.	Air	1,17	0,14	0,105
	Vide	0,51	0,47	0,92
4.	Air	1,37	0,08	0,06
	Vide	0,29	0,34	1,17

Ce tableau permet d'établir le rapport moyen des corps synthétisés aux corps en C^2. Il est de 0,15 dans l'air et de 1,63 dans le vide. On voit qu'il y a davantage de corps synthétisés dans le vide que dans l'air.

Si l'on remplace le glucose par l'acide pyruvique, les résultats sont encore plus nets.

		Alcools		Acides		
N°.	Conditions.	éthylique.	butylique.	acétique.	butyrique.	Rapport.
1.	Air......	traces	traces	1,11	0,0	0,0
	Vide.....	0,08	traces	1,14	0,29	0,24
2.	Air......	0,02	traces	1,23	traces	0,0
	Vide.....	0,03	0,05	1,31	0,10	0,11
3.	Air......	0,03	traces	0,62	0,0	0,0
	Vide.....	0,07	0,08	1,20	0,05	0,09

Il n'y a pratiquement plus de corps synthétisés à l'air, et si l'on calcule le rapport moyen des acides formés aux alcools formés dans l'air et dans le vide, on trouve 60 dans l'air et 13 dans le vide. On voit que la proportion d'acides est supérieure en aérobiose.

Ainsi, en ce qui concerne les corps en C^4, l'air agit de deux façons :

1° en entravant l'action de la carboligase, diastase synthétisante;

2° en entravant la formation d'alcools, c'est-à-dire les hydrogénations.

Ces faits cadrent avec l'hypothèse suivant laquelle les anaérobies sont mal tamponnés contre l'action de l'oxygène qui leur impose un potentiel d'oxydo-réduction incompatible avec les synthèses.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation de phénylcrotonaldéhyde par plusieurs transpositions du type hydrobenzoïnique effectuées à froid ou à température peu élevée.* Note de M. **Yves Deux**, présentée par M. Marc Tiffeneau.

MM. M. Tiffeneau et P. Weill [1] ont montré que la déshydratation du phénylvinylglycol par chauffage avec SO^4H^2 dilué donne lieu à une transposition hydrobenzoïnique type, avec formation d'α-phénylcrotonaldéhyde, résultant vraisemblablement de l'isomérisation du phénylvinylacétaldéhyde initialement formé

$$\begin{matrix} C^6H^5-CHOH \\ | \\ CH^2=CH-CHOH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^2=CH \end{matrix}\!\!>CH-CHO \rightarrow \begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3-CH \end{matrix}\!\!>C-CHO.$$

(1) *Comptes rendus*, 200, 1937, p. 1217.

Nous avons, avec Mlle Abragam ([2]), observé une transposition analogue en isomérisant, par catalyse à 250°, l'époxyde correspondant, c'est-à-dire sans faire intervenir, comme dans la réaction précédente, l'acide sulfurique dont on connaît l'aptitude à déplacer les doubles liaisons. Il était intéressant de rechercher si ce déplacement de la double liaison se produirait encore en effectuant l'isomérisation de l'époxyde à une température plus basse, notamment par action de l'éthérate de bromure de magnésium à la température de 110-115° ou, mieux encore, en recourant à deux autres transpositions du même type qui ont lieu à froid : la déshalogénation argentique de l'iodhydrine correspondante et la désamination nitreuse de l'aminoalcool préparé à partir de cette iodhydrine ou de l'époxyde ci-dessus. Dans les trois cas on a obtenu l'aldéhyde phénylcrotonique et non le phénylvinylacétaldéhyde.

Au cours de ce travail nous avons eu l'occasion de confirmer à nouveau la stucture du phénylvinylépoxyéthane que nous avions établie par sa réduction catalytique en phényl-1 butanol-1 ([2]); nous avons réussi à hydrater cet époxyde par chauffage avec ClH très dilué en le glycol correspondant, le phényl-1 butanediol-1-2 (F. 43°, $Éb_{15}$ 164°), identique au diastéréoisomère déjà décrit ([1]); le mélange des deux échantillons fond au même point.

1° *Isomérisation du phénylvinylépoxyéthane par l'éthérate de* Br^2Mg. — On fait tomber peu à peu 9g de brome dans l'éther anhydre (60cm³) recouvrant 1g,5 de Mg; on introduit ensuite goutte à goutte et en agitant fréquemment 4g,5 d'époxyde obtenu comme précédemment ([2]) par action de la potasse sur la chlorhydrine résultant de l'addition de ClOH au phénylbutadiène. On chauffe une heure au bain-marie, puis on évapore l'éther et porte pendant 10 minutes au bain d'huile à 110-115° (la masse se boursouffle). On décompose par l'eau et entraîne à la vapeur; le produit entraîné fournit une semicarbazone (F. 213°) et une oxime (F. 111°) identifiées avec celles du phénylcrotonaldéhyde.

2° *Désamination nitreuse du phényl-1 amino-2 butène-3 ol-1.* — Cet aminoalcool a été obtenu en faisant agir en tube scellé un grand excès d'ammoniaque (30cm³ de solution saturée à —5°) sur l'époxyde ci-dessus (10g); après refroidissement on épuise par ClH dilué; la solution acide, lavée à l'éther, est alcalinisée par un grand excès de potasse (qui diminue la grande solubilité dans l'eau de l'aminoalcool), puis on épuise à l'éther. L'aminoalcool obtenu se décompose par distillation dans le vide; son picrate fond à 185° (bloc Maquenne), mais ses autres sels et son iodométhylate sont huileux. Pour effectuer la désamination, on dissout 2g d'aminoalcool

---

([2]) *Comptes rendus*, **205**, 1937, p. 285.

huileux ($0^{mol},01$) dans 66^g d'acide acétique dilué (25 %). On refroidit à 0° et l'on fait tomber goutte à goutte $2^g,5$ ($0^{mol},03$) de nitrite de sodium dissous dans 15^{cm^3} d'eau; il se dégage de l'azote. On épuise à l'éther, lave au bicarbonate, puis à l'eau, et l'on filtre. Après l'évaporation de l'éther, il reste un résidu qu'on entraîne à la vapeur d'eau et qui fournit une semicarbazone (F. 213°) et une oxime (F. 110°) qui ont été identifiées avec les précédentes.

3° *Déshalogénation argentique de l'iodhydrine du phénylvinylglycol.* — Cette iodhydrine est préparée à partir du phényl-1 butadiène-1.3 (20^g) dissous dans 100^g d'éther lavé à l'eau et contenant 17^g d'oxyde jaune de mercure; on ajoute lentement, en refroidissant, 39^g d'iode pulvérisé. La solution éthérée, lavée au bisulfite, puis à l'eau, est agitée pendant 2 heures avec une solution concentrée d'azotate d'argent. On filtre et la solution éthérée, lavée, puis séchée, est évaporée. On entraîne le résidu à la vapeur d'eau et le produit entraîné fournit la semicarbazone (F. 213°) et l'oxime (F. 110°) caractéristiques du phénylcrotonaldéhyde.

Conclusions. — L'isomérisation du phénylvinylépoxyéthane par l'éthérate de bromure de magnésium, vers 110-115°, ainsi que deux autres réactions transpositrices appartenant au même type hydrobenzoïnique et effectuées à froid à partir de l'iodhydrine (déshalogénation argentique) et de l'aminoalcool correspondants (désamination nitreuse), fournissent le phénylcrotonaldéhyde et non le phénylvinylacétaldéhyde.

MINÉRALOGIE. — *Sur la magnétite d'un gisement de fer de substitution de l'Ariège.* Note de MM. E. Raguin et R. Zvéreff, présentée par M. François Grandjean.

Dans les gîtes métallifères on sait que la magnétite se forme habituellement à température élevée, notamment dans les contacts de roches éruptives et dans les filons hydrothermaux de faciès profond. Cependant elle peut aussi se former en de tout autres conditions et à plus basse température. Nous en avons rencontré un exemple dans le groupe des gîtes de fer de substitution de l'Ariège, échelonnés sur 15^{km}, depuis Château-Verdun jusqu'au Rancié, près Vicdessos. Il s'agit d'amas irréguliers d'hématite ou de limonite, pouvant passer à de la sidérose en profondeur, dans les calcaires primaires. Nous avons étudié dans ce groupe le minerai de la carrière de Roquelaure, près Urs, sur l'Ariège.

L'amas, grossièrement interstratifié dans les couches verticales, a plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur. Le minerai consiste essentiellement en oligiste, tantôt massif de grain très fin, tantôt spéculaire.

Un peu de pyrite forme çà et là de petites masses ovoïdes dans l'oligiste ou la gangue calcaire, parfois nettement en bordure des concentrations d'oxyde de fer. Nous avons examiné ce minerai, en sections polies et en plaques minces, au microscope.

Le minerai courant est compact, de grain fin, et consiste en un feutrage de lamelles d'oligiste microscopiques. Les cristaux de pyrite sont parfois limités par des lamelles d'oligiste plus grandes appliquées contre la pyrite. Ils sont antérieurs au développement de l'oligiste. D'autres échantillons de minerai sont d'un oligiste spéculaire très pur et largement cristallisé. Certains, provenant de grosses veinules minéralisées pénétrant dans la gangue, contiennent une forte proportion de magnétite, comme on le constate par le magnétisme. Au microscope la magnétite apparaît sous forme de tablettes plates intercalées entre les grandes lamelles d'oligiste. Par une attaque à l'acide chlorhydrique concentré, les clivages octaédriques de la magnétite se dessinent. Ils sont généralement orientés symétriquement par rapport à l'allongement des tablettes coupées normalement par la surface polie de la préparation. Cette disposition suggère qu'il s'agit de tablettes dont le plan d'aplatissement contient deux axes quaternaires du réseau cubique de la magnétite. Elle serait analogue à la disposition des empilements octaédriques à orientation parallèle des cristaux élémentaires de magnétite, empilements décrits par M. A. Lacroix sur des échantillons macroscopiques venant du Roc de Cuzeau, Puy-de-Dôme [1]. Les tablettes de magnétite ont souvent une allure indépendante et sont distinctes des lames d'oligiste juxtaposées. Parfois elles sont pénétrées de fines lamelles d'oligiste qui se séparent des empilements d'oligiste spéculaire juxtaposés, tout en restant sensiblement parallèles. Il y a ainsi compénétration des deux minéraux qui semblent avoir cristallisé simultanément. Cependant on observe, çà et là, de très fins vermicules d'oligiste s'insinuant dans la magnétite, à l'occasion suivant les clivages : ils indiquent un début de martitisation dont le rôle est accessoire. Il ne s'est pas développé de minéralisation particulière dans les gangues, sauf du quartz et de la chlorite.

D'après ces constatations et d'après les caractères généraux des gîtes de fer de substitution de la région, nous pensons qu'il faut chercher l'origine de la magnétite dans des réactions à basse température, semblables à celles étudiées par M. Kuhara [2]. Cet auteur a montré expérimentalement la

---

(1) *Minéralogie de la France et de ses Colonies*, 4, p. 327, Paris, 1910.

(2) *Japanese Journal of Geology and Geography*, 4, I-II, 1925, p. 3.

possibilité de précipiter de la magnétite et de l'oligiste à basse température, à partir de solutions chlorurées ou sulfatées mises en présence des hydroxydes de fer, de calcite, de sidérose, de silicates ferriques ou ferreux, ou de chlorite. Avec de la calcite pure se formerait de l'oligiste, mais, soit avec de la sidérose, soit avec une calcite un peu ferreuse, ou contenant des minéraux ferreux à l'état d'impuretés, de la magnétite se formerait aussi.

D'autre part P. Geoffroy et P. Charrin ([3]) ont constaté, lors de nombreuses prospections faites en France et en Algérie pour des minerais de fer en amas dans des calcaires, que ces minerais peuvent être fortement magnétiques, spécialement dans les parties minces où l'influence des épontes calcaires est immédiate, ou bien dans les parties qui étaient d'abord sous forme de sidérose. Ils pensent attribuer ce phénomène à une action hydrothermale postérieure à la formation de l'amas d'oxyde de fer.

Nos observations indiquent plutôt une formation simultanée de l'oligiste et de la magnétite, comme les expériences de M. Kuhara en montrent la possibilité. Il est à remarquer que la pyrite de Roquelaure est antérieure aux oxydes de fer et que des solutions sulfatées ont donc pu préexister à la cristallisation de ces oxydes. En accord avec la remarque de P. Geoffroy et P. Charrin, la magnétite se développe surtout dans les veines minces de fer spéculaire, c'est-à-dire près des épontes calcaires.

MICROPALÉONTOLOGIE. — *Sur les affinités et la phylogenèse du genre* Vallacerta, *Silicoflagellidée du Crétacé supérieur*. Note de M. **Georges Deflandre**, présentée par M. Maurice Caullery.

Le genre *Vallacerta* a été créé en 1928 par G. D. Hanna ([1]), qui lui a reconnu des caractères le rapprochant nettement plus des Silicoflagellidées que des Diatomées. Grâce à l'étude du matériel original (Crétacé supérieur de Californie), j'ai pu, en 1936, placer sans hésiter *Vallacerta* dans les Silicoflagellidées [Les Flagellés fossiles (*Actual. Scient. et Ind.*, n° 335, Paris, 1936)], tout en attirant l'attention sur la position des épines de

([3]) *Bull. Service Carte géol. Algérie*, 4e série (Géophysique), 1, 1932, p. 1-200.

([1]) *Journ. of Paleontol.*, 1, IV, January 1928, p. 263.

soutien, non signalées par Hanna ni par Schulz ([2]). Tout récemment, Frenguelli ([3]) jette à nouveau un doute sur ses affinités et paraît enclin à rapprocher *Vallacerta* des Diatomées. Or la solution de ce problème revêt une grande importance quant à l'évolution des Silicoflagellidées.

Vallacerta hortoni (*fig.* 1), seule espèce du genre, n'est qu'un squelette siliceux formé d'un mince dôme pentagonal à surface ornementée, muni de cinq cornes creuses, portant chacune à sa base une courte épine de soutien. L'ornementation du dôme (*fig.* 1 et 5), inconnue jusqu'ici dans le

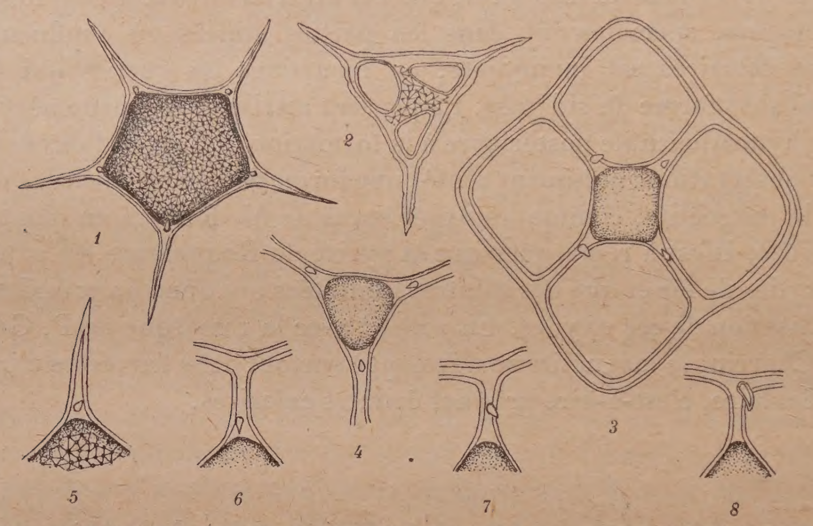


Fig. 1 à 8. — 1, *Vallacerta hortoni*; 2, *Dictyocha triacantha* sens. lat. (d'après un dessin communiqué par L. Rampi); 3, *Corbisema geometrica*; 4, aire apicale de *Corbisema geometrica*; 5, corne de *Vallacerta hortoni*; 6 à 8, trois positions des épines de soutien chez *Corbisema geometrica*. Grossissements : *fig.* 1, 450; *fig*, 2, 840; *fig.* 3 à 8, 635.

groupe (hormis *Vallacerta*), est semblable à celle de certaines Diatomées fossiles et se retrouve aussi chez des Archæomonadacées (*Archæomonas reticulosa* Defl., *A. Chiarugii* Rampi). Or une Silicoflagellidée indubitable du Tertiaire du Piémont (*fig.* 2) montre, dans sa partie centrale, une ornementation identique. Que l'on interprète cette forme comme une *variation atavique* ou comme une anomalie accidentelle, il n'en reste pas moins que l'ornementation de *Vallacerta* ne l'éloigne plus des Silicoflagellidées, mais, au contraire précise ses affinités.

([2]) *Botan. Arch.*, 21, II, 1928, p. 284 (*sub nom. Dictyocha siderea*).

([3]) *Rev. Mus. La Plata*, N. S., 2, secc. Paleontol., 1940, p. 67.

Jusqu'à présent, *Vallacerta hortoni* a été considérée comme constituée par un anneau basal, homologue de celui des *Dictyocha*, obturé dans la partie centrale par le dôme ornementé. L'étude des variations de *Corbisema geometrica* Hanna, autre Silicoflagellidée du même gisement, m'a conduit à une interprétation différente.

Corbisema possède la morphologie d'un *Dictyocha* à trois, parfois quatre côtés; au centre se trouve une plaque mince, bombée, que je nomme *aire apicale*. Cette aire apicale existe chez bien d'autres Silicoflagellidées. Les épines de soutien qui, dans toutes les espèces où elles sont connues jusqu'alors, étaient situées *sous l'anneau basal*, plus ou moins près des baguettes transversales, sont, dans la majorité des *Corbisema*, placées *sous les baguettes transversales* et *auprès de l'aire apicale* (*fig.* 3, 4 et 6). Très rarement ces épines occupent la position habituelle chez les *Dictyocha* (*fig.* 8), parfois aussi une position intermédiaire (*fig.* 7). Elles peuvent enfin faire défaut.

Le rapprochement des aires apicales de *Corbisema* (*fig.* 3 et 4) avec *Vallacerta* (*fig.* 1), ainsi que la sériation des épines de soutien (*fig.* 5 à 8), amènent à constater que *Vallacerta hortoni* correspond très exactement à une aire apicale d'une Silicoflagellidée voisine de *Corbisema*, mais pentaradiée. Or Schulz a décrit une variété *quadrata* de *Vallacerta* qui, taille et ornementation mises de côté, se superpose à l'aire apicale du spécimen de la figure 3. D'autre part j'ai montré en 1933 ([4]) que la disparition partielle de l'anneau basal de *Dictyocha* conduisait aux formes appelées *Cornua* par Schulz, démonstration entièrement confirmée par Frenguelli en 1934 ([5]) et par Hovasse en 1939 ([6]). C'est par un processus semblable, mais poussé jusqu'à la disparition complète de l'anneau basal, que l'on doit interpréter la genèse de *Vallacerta*.

Je considère donc *Vallacerta hortoni* comme un mutant d'une forme parente de *Corbisema*, mutant réduit à l'aire apicale et aux cornes issues des trabécules transversaux reliant originellement l'aire apicale à l'anneau basal. La transformation de ces derniers en cornes est d'ailleurs un phénomène très courant chez les Silicoflagellidées, où l'on peut poser en règle générale que, dès qu'une branche tubulaire se trouve tronquée dans la

---

([4]) *Bull. Soc. Zool. de Fr.*, 56, 1933, p. 371.
([5]) *Not. prelim. Mus. La Plata*, 3, 1^a, 1934, p. 221.
([6]) *Bull. Soc. Zool. de Fr.*, 64, 1939, p. 326.

cellule vivante au cours de la reproduction, elle se referme et forme une pointe; ainsi, le squelette creux est toujours clos.

Deux hypothèses enfin peuvent expliquer la taille de *Vallacerta*, très supérieure à celle des aires apicales des espèces connues : soit un accroissement de la taille des mutants, soit au contraire une taille relativement élevée du géniteur, peut-être hypertélique, question sur laquelle je reviendrai ultérieurement.

La séance est levée à $15^{h}50^{m}$.

A. Lx.